

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭59—75965

⑫ Int. Cl.³
 C 09 D 11/00

識別記号
 101

庁内整理番号
 6770—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月28日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ インクジェット印刷用水性インク

6号株式会社リコー内

⑮ 特 願 昭57—187221

⑯ 出 願 人 株式会社リコー

⑰ 出 願 昭57(1982)10月25日

東京都大田区中馬込1丁目3番
 6号

⑱ 発 明 者 島田勝

⑲ 代 理 人 弁理士 小松秀岳

東京都大田区中馬込1丁目3番

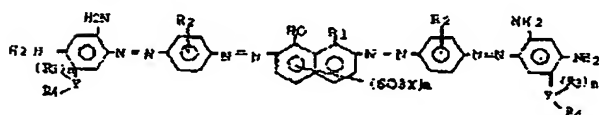
明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット印刷用水性インク

2. 特許請求の範囲

インクジェット印刷用水性インクにおいて、
 下記一般式で示されるアゾ染料の少なくとも1種
 を含むことを特徴とするインクジェット印刷用
 水性インク。



R₁ : 水酸基又はアミノ基。

R₂ : 水素、ハロゲン、或いはC₁～のアル
 キル基、アルコキシ基、又はヒドロキシ
 アルキルエーテル。

R₃ : 水素、アルキル基、C₁～のヒドロキ
 シアルキル基またはそのエーテル、或い
 はC₁～のジヒドロキシアルキル基又
 はそのエーテル。

- 1 -

R₄ : C₁～のヒドロキシアルキル基又はそ
 のエーテル、或いはC₁～のジヒドロ
 キシアルキル基又はそのエーテル。

X : 水素、Na、K、Li、又は有機アミン等
 のカチオン。

Y : 酸素、イオウ、又は窒素。

n : 0～1の整数、但し、Yが酸素もしくはイ
 オウの場合は0；Yが窒素の場合は1。

m : 1又は2。

2. 発明の効果を説明

本発明は、インクジェット印刷に用いられる
 水性インクに関するものであり、より詳細には、
 長時間の貯蔵使用においてもノズル詰り等起
 ることなく耐水性、耐光性、鮮明性等の画像品
 質に優れた画像を形成し得るインクジェット印
 刷用水性インクに関する。

通常、インクジェット印刷用水性インクは、
 基剤的には、染料及び顔料類といわれる多価ア
 ルコールまたはそのエーテル類と水とより組成
 されるものであって、原インクを用いて良好な

- 2 -

インクジェット印刷を行なうためには下記の如き条件をすべて満足することが要求される。即ち、

- 1) 印刷発生方法、液滴飛翔方向制御万能に耐じたインク物性値としてインクの粘度、表面張力、比重等、密度が適正範囲であること、
 - 2) 長時間保存、長時間使用或いは印刷停止中に低溶解性物質が沈殿したり化学変化等起して固形物が析出したり、ノズル析出防止に固形物が付着しないこと。更にはインク調合時に所望の値に調整されたインク物性値が変化しないこと、
 - 3) 印刷された画像が充分にコントラストが高く、鮮明であること、
 - 4) 印刷された画像が耐水性、耐光性、耐摩耗に優れていること、
 - 5) 印字時の乾燥性が速いこと、
- 等が条件として挙げられる。しかしながらこのような条件を全て満足したものはまだ得られていない。

- 3 -

成する各種部材を腐食する。又、腐蝕性薬剤は、色を発生することから使わない方がいい方が好ましい。また溶解剤の多量の使用は、印写画像の乾燥性を悪くすることからインク吸収性の高い特製紙を使用しなければならぬ。そこで、以上の如き印刷剤使用に起因する欠点を解決するため、溶解性に優れ、且つ耐水性、耐光性、耐摩耗性に優れた固形を形成し得る染料が強く要請されている。

本発明の目的はかかる従来の欠点を解決したインクジェット印刷用水性インクを提供することであり、より詳細には、従来の染料にアルコール性溶解剤を導入した下記一般式で示されるアゾ染料の少なくとも一環を染料として用いることにより耐水性、耐光性等の諸特性を何等損うことなく染料の溶解性を改良し、前述の要求特性を全て満足した水性インクを提供するものである。

即ち本発明は、インクジェット印刷用水性インクにおいて、下記一般式で示されるアゾ染料

- 5 -

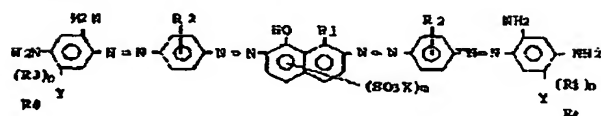
特開59-75965 (2)

例えば従来の藍色水性インクにおいて、染料として耐水性、耐光性の良いC、I、ダイレクトブラック 2, 4, 17, 19, 22, 32, 38, 51, 56, 82, 71, 74, 75, 77, 105, 106, 112, 154等が用いられており、この中でも、特に、C、I、ダイレクトブラック 19, 38, 154が広く実用に供せられている。しかしながらこれら従来の染料は、溶解性が悪いことからその含有濃度を増大して画像濃度を充分に上げることができない。また、含有量を多量におさえたとしてもインクの保存中に或いは使用中に染料が凝集沈殿してノズルの目詰りを起し、噴射安定性、噴射密着性等を大いに損なわれる。

このような欠点を改善するためにインク中に染料溶解剤としてジメチルホルムアミド、ピロリドン、エタノールアミン、界面活性剤を添加したり溶解剤を多く添加する方法が実用されている。しかしながらこれらの添加剤を用いることによって以下の如き問題が発生する。例えばアミン類は、インクジェット印刷装置を汚

- 4 -

の少なくとも1層を含むことを特徴とするインクジェット印刷用水性インクを要旨とするものである。



R₁: 水酸基又はアミノ基。

R₂: 水素、ハロゲン、或いはC₁～4のアルキル基、アルコキシ基、又はヒドロキシアルキルエーテル。

R₃: 水素、アルキル基、C₂～6のヒドロキシアルキル基またはそのエーテル、或いはC₂～6のジヒドロキシアルキル基又はそのエーテル。

R₄: C₂～6のヒドロキシアルキル基又はそのエーテル、或いはC₂～6のジヒドロキシアルキル基又はそのエーテル。

X: 水素、Na、K、Li、又は有機アミン等のカチオン。

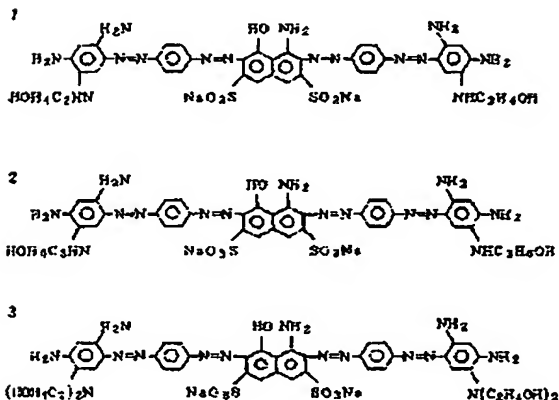
- 6 -

Y: 酸素、イオウ、又は窒素。

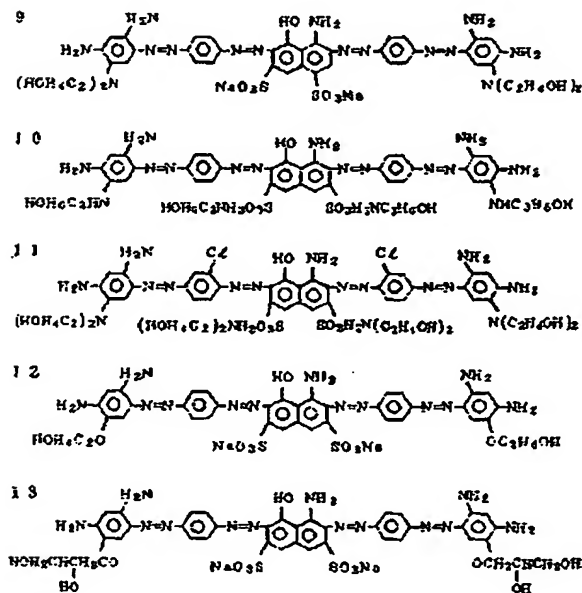
a: 0 ~ 1 の整数、但し、Y が硫素もしくはイオウの時 = 0; Y が窒素の場合は 1。

b: 1 又は 2。

上記染料の具体例を以下に示す。

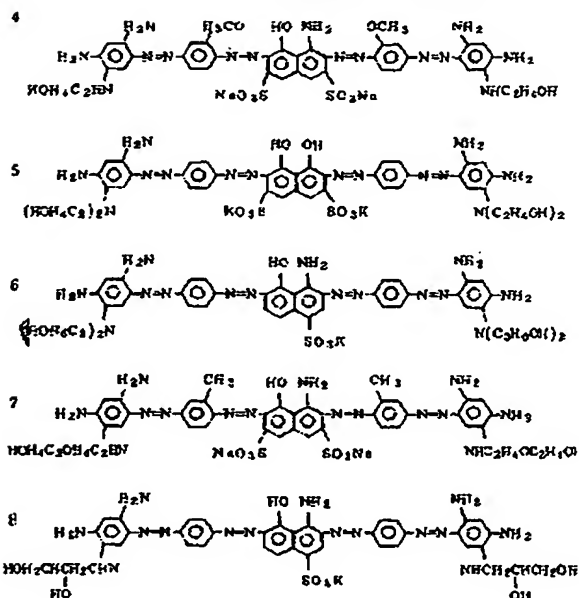


- 7 -

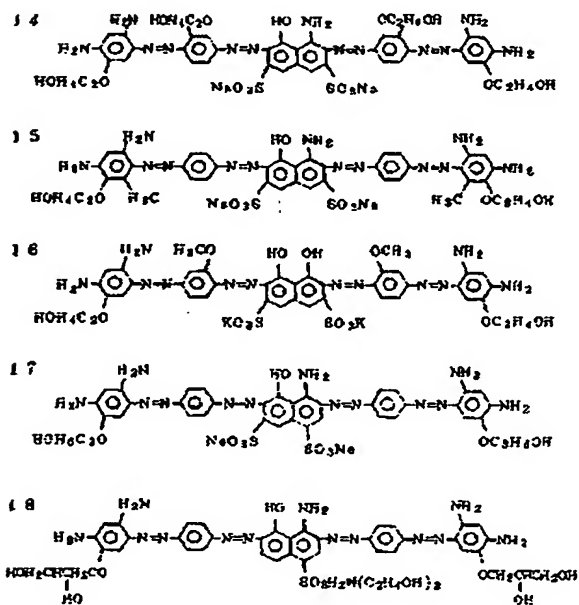


- 9 -

特開59-75965 (3)



- 8 -



- 10 -

本発明の染料は、C. I. ダイレクトブラックと同様にして得られる。即ち、例えば前記染料例 1 の化合物は、H 酸にパラニトロアニリンジアゾ化物を最初酸性で、次にアルカリ性でカップリングしてジアゾ化物を得る。そしてこのジアゾ体のニトロ基を Na_2S で還元してアミノ基とした後 0~10℃で塩酸存在下、亜硝酸ナトリウムでテトラゾ化し、このテトラゾニウム塩にカブラーの 2,4-ジアミノフェノールヒドロキシエチルエーテルを加え、酢酸ソーダ水溶液で pH 値を 5~6 に保ち、カップリング反応をすることにより得られる。ここで使われるカブラーの 2,4-ジアミノフェノールヒドロキシエチルエーテルは 2,4-ジニトロフェノールのカリウム塩とエチレンブロムヒドリンをジメチルホルムアミド中 130℃、5 時間反応して 2,4-ジニトロフェノールヒドロキシエチルエーテルを得、経酸還元によりアミノ化して得た。

また他の染料例で見られるトリアミノベンゼンのヒドロキシアルキル化合物は 2,4-ジニトロク

- 1 1 -

ングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、チオグリセロール等であり、インク 100 重量部に対して 5~30 重量部用いることができ、2 秒以上を耐用してもかわらない。

又、本発明のインクには防カビ剤としてデヒドロ酢酸ナトリウム、2,2-ジメチル-6-アセトキシプロピオン-1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンナトリウム、チオグリセロール、チオグリコール酸アンモン等を添加することができる。

以下本発明の実施例並びに比較例を示す。

実施例 1

染料例 1	5.0 wt%
グリセリン	5.0 wt%
ジエチレングリコール	13.0 wt%

- 1 3 -

特開 59-75965 (4)

ロルベンゼンをジメチルホルムアミドに溶解して 80℃でヒドロキシアルキルアミンを徐々に加えてゆくことで容易に得られる。

本発明のインクにおいて染料はインク 100 重量部中に通常 0.5~5 重量部含有せしめる。

0.5 重量部より少ないと着色剤としての能力に欠け、5 重量部を越ええると粘度調整が困難な場合、析出が生じ、良好にジェット印刷ができない。

更に必要に応じて他の着色染料を併用することができる。併用できる染料としては、例えば C. I. ダイレクトブラック 2,4,17,19,22,32,38,41,56,62,71,74,75,77,105,108,112,154 や、C. I. アシッドブラック 1,34,26,48,52,58,60,107,109,119,131,155 等の直接染料や酸性染料である。

本発明に使用される溶媒としては多価アルコール及びそのエーテル類等であるが、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、エチレ

- 1 2 -

デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2 wt%
イオン交換水	78.8 wt%

よりなる混合物を 50℃に加熱して溶解混練した後、孔径 0.22 μm のテフロンフィルターで濾過してインクを作成した。

得られたインクの物性は

pH	10.8 (25℃)
粘度	2.20 cP (25℃)
表面張力	48.6 dyne/cm (25℃)

であった。

次にこのインクを用いて下記テストを行なったところ、以下の如き結果が得られた。

1) 耐酸耐熱性および耐溶剤の乾燥性：

内径 30 μm のノズルから電圧 100 KHz の条件で樹脂の上質紙上にインクをジェット記録したところ、鮮明な画像が得られた。記録物の乾燥時間は室温で 10 秒以内であった。

2) 保存性：

インクをガラス容器に密閉し、-20℃で 1

- 1 4 -

カ月間、4℃で1カ月間、20℃で1年間、及び90℃で1週間、夫々保存したが、析出は認められなかった。またインクの物性や色調についても変化は認められなかった。

3) 噴射安定性:

前記1)のジェット記録を1000回連続して行なったが、ノズルに目詰まりや噴射方向の変化なく、安定した記録が行なえた。

4) 噴射感度:

前記1)に従ってジェット記録を行なった際、常態常態で1カ月間、及び40℃-40%RHで1週間夫々放置し、ついで再び1)のジェット記録を行なったが、前記3)と同様、安定した記録が行なえた。

以下実施例1と同様の方法により実施例2〜9及び比較例1〜4の組成を有するインクを作成した。

実施例2

染料例3	3.5 wt%
グリセリン	5.0 wt%

- 15 -

染料例7	3.0 wt%
ポリエチレングリコール 200	15.0 wt%
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	3.0 wt%
D-エトキシ安息香酸	0.2wt %
イオン交換水	78.8 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.3	(25℃)
粘度 = 2.02	c. p. (25℃)
表面張力 = 49.5	dyne/cm (25℃)

であった。

実施例5

染料例9	3.5 wt%
ポリエチレングリコール 200	15.0 wt%
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	3.0 wt%
D-エトキシ安息香酸	0.2wt %
イオン交換水	78.3 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.2	(25℃)
-----------	-------

- 17 -

特開昭59-75985 (5)

ジエチレングリコール	13.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2wt %
イオン交換水	78.3 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.2	(25℃)
粘度 = 1.98	c. p. (25℃)
表面張力 = 49.5	dyne/cm (25℃)

であった。

実施例3

染料例4	4.0 wt%
グリセリン	5.0 wt%
ジエチレングリコール	13.0 wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2wt %
イオン交換水	77.8 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.2	(25℃)
粘度 = 2.05	c. p. (25℃)
表面張力 = 50.3	dyne/cm (25℃)

であった。

実施例4

粘度 = 2.12	c. p. (25℃)
表面張力 = 48.8	dyne/cm (25℃)

であった。

実施例6

染料例10	4.0 wt%
ポリエチレングリコール 200	15.0 wt%
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	3.0 wt%
D-エトキシ安息香酸	0.2wt %
イオン交換水	77.8 wt%

得られたインクの物性は

pH = 9.5	(25℃)
粘度 = 2.25	c. p. (25℃)
表面張力 = 47.5	dyne/cm (25℃)

であった。

実施例7

染料例11	3.5 wt%
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	20.0 wt%
6-アセトキシ-2,4-ジメチル-4'-ジョキサン	

- 18 -

粘附増59-75985 (6)

粘度 = 1.05 c. p. (25°C)

表面張力 = 50.6 dyne/cm (25°C)

であった。

実施例 9

塗料例 13 4.0 wt%

ポリエチレングリコール 200 15.0 wt%

チオジエタノール 5.0 wt%

デヒドロ酢酸ナトリウム 0.2 wt%

イオン交換水 75.8 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.0 (25°C)

粘度 = 2.19 c. p. (25°C)

表面張力 = 40.6 dyne/cm (25°C)

であった。

比較例 1

塗料 (C. I. ダイレクトブラック 19)

3.0 wt%

グリセリン 5.0 wt%

ポリエチレングリコール 13.0 wt%

デヒドロ酢酸ナトリウム 0.2 wt%

- 20 -

3.0 wt%

ポリエチレングリコール 200 15.0 wt%

ポリエチレングリコールモノメチルエーテル

3.0 wt%

0-エトキシ安息香酸 0.2 wt%

イオン交換水 75.8 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.5 (25°C)

粘度 = 2.45 c. p. (25°C)

表面張力 = 48.5 dyne/cm (25°C)

であった。

比較例 4

塗料 (C. I. アシッドブラック 2)

3.5 wt%

ポリエチレングリコール 200 15.0 wt%

ポリエチレングリコールモノメチルエーテル

3.0 wt%

0-エトキシ安息香酸 0.2 wt%

イオン交換水 75.3 wt%

得られたインクの物性は

- 22 -

0.1 wt%

エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

0.1 wt%

イオン交換水 75.3 wt%

得られたインクの物性は

pH = 9.5 (25°C)

粘度 = 2.40 c. p. (25°C)

表面張力 = 48.0 dyne/cm (25°C)

であった。

実施例 8

塗料例 12 4.0 wt%

トリエチレングリコールモノメチルエーテル

20.0 wt%

6-アセトキシ-2,4-ジメチル-0-ジオキサン

0.1 wt%

エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

0.1 wt%

イオン交換水 75.8 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.2 (25°C)

- 19 -

イオン交換水 75.8 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.5 (25°C)

粘度 = 2.45 c. p. (25°C)

表面張力 = 48.6 dyne/cm (25°C)

であった。

比較例 2

塗料 (C. I. ダイレクトブラック 38)

3.5 wt%

グリセリン 5.0 wt%

ポリエチレングリコール 13.0 wt%

デヒドロ酢酸ナトリウム 0.2 wt%

イオン交換水 75.3 wt%

得られたインクの物性は

pH = 10.5 (25°C)

粘度 = 2.20 c. p. (25°C)

表面張力 = 49.3 dyne/cm (25°C)

であった。

比較例 3

塗料 (C. I. ダイレクトブラック 154)

- 21 -

特開59-75965 (7)

pH = 10.0 (25℃)

粘度 = 2.20 c. p. (25℃)

表面張力 = 30.5 dyne/cm (25℃)

であった。

実施例2～9のインクについて実施例1と同じ噴射応答性をテストしたところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。これに対して比較例1～4の場合は、常態常態では1週間、40℃～30%RHでは3日間の放置でノズルの部分的目詰りが生じインクの噴射方向が著しく不安定となり、ジェット印刷は不可能であった。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁護士 小松秀臣

- 23 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.